

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198051

(P2002-198051A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002. 7. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397667 (P2000-397667)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

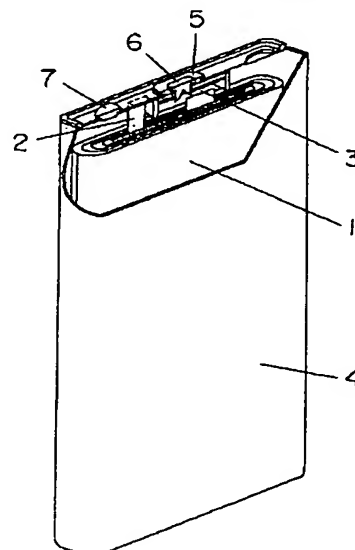
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトおよび添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znのうちから少なくとも1つ）を混合し加熱することにより、コバルトおよびリチウムの一部と置換する添加元素の割合を制御が可能となり、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

1...極板群
2...正極リード
3...負極リード
4...電池ケース
5...封口板
6...負極端子
7...注入口



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合が1～8%である請求項1あるいは2のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記添加元素Mを含む化合物により添加する添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えない請求項2記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記加熱温度が750～1000℃である請求項1から4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 前記加熱前に、ロータリーキルンを用い650～750℃で混合物を予備加熱する請求項5記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記リチウム化合物の平均粒子径が2～15μmである請求項1から6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記添加元素共沈酸化コバルトの平均粒子径が3～15μmである請求項1から7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記添加元素を含む化合物の平均粒子径が1～15μmである請求項1から8のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記添加元素共沈酸化コバルトが四酸化三コバルトである請求項1から9のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記非水電解質二次電池用正極活物質の平均粒子径が3～20μmである請求項1から10のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記非水電解質二次電池用正極活物質の比表面積が0.3～1.2m²/gである請求項1から11のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池における正極活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源を担う小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】 近年、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が高エネルギー密度を得られるリチウム二次電池として注目を集めている。このリチウム含有複合酸化物としてLiCoO₂を用いた電池が実用化され、さらに高容量を目指したLiNiO₂を実用化する試みも盛んに行われている。しかしながら、LiNiO₂は熱安定性が低いという問題点を有しており実用化が困難である。

【0004】 これらの正極活物質は充放電を行うことにより、膨張収縮を繰り返す。この際正極活物質には格子歪や構造破壊および粒子の割れ等が発生し、充放電サイクルに伴い放電容量の低下が生じていた。そこでこの課題を解決するためにコバルトおよびニッケルの一部を他の元素で置換することにより結晶格子の安定化を図り、サイクル特性の改善を行う報告がなされてきた。

【0005】 例えば、特開平5-242891号公報、特開平6-168722号公報、特開平11-7958号公報に見られるように、コバルトの一部を添加元素と置換することにより、充放電サイクル特性や安全性を向上することを目的とした報告がある。これらの発明においては、コバルトの一部を添加元素との置換によりサイクル特性を向上することができるが、その反面、充放電サイクルを繰り返すことによって徐々に電池の厚みが大きくなることが確認された。特に角型やラミネート型非水電解質二次電池においては、電池ケースの強度が弱いために充放電サイクルによる電池厚みの増加を抑制する考慮が必要であった。また、特開平7-226201号公報においては、添加元素をリチウムと置換することによる効果について報告されている。この方法においても同様にサイクル経過後の電池厚みの増加が問題となる。この充放電サイクルを行うことによる電池厚みの増加の原因は現在のところ確かではないが、添加元素とコバルトから構成される金属酸化物層とリチウムから構成される層との間の相互作用が弱く、充放電サイクルを繰り返すことによりこれら層間の歪の増加、層間距離の増加により正極活物質の結晶格子の膨張が増加すると考えられる。

【0006】 上記のように添加元素を置換するサイトによって得られる電池特性が異なるため、置換したいサイトにきちんと置換する技術が求められている。

【0007】現在、添加元素の添加方法としては、リチウム化合物、酸化コバルトおよび添加元素を含む化合物を混合し、加熱する方法が一般的である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法では添加元素を置換したいサイトに置換することが困難であった。そのため、合計の添加量をきちんと制御していても、予想していた電池特性を得ることができないという問題が生じていた。本発明はこのような課題を解決するもので、添加元素の添加方法を改良することにより、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られるものである。リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合は1～8%が好ましい。さらに、加熱温度は750～1000℃が好ましい。

【0010】また本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られるものである。リチウム、コバルトおよび添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合は1～8%が好ましい。また、添加元素Mを含む化合物により添加する添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えないのが好ましい。さらに、加熱温度は750～1000℃が好ましい。

【0011】添加元素を含んだリチウム複合コバルト酸化物の合成方法として、出発原料であるリチウム化合物、酸化コバルトおよび添加元素を含んだ化合物の所定量を定比混合して高温で焼成する方法は従来からよく知られた合成法である。

【0012】この方法を用いると添加元素の一部はコバルトのサイトに置換されるが、大部分はリチウムのサイトに置換されてしまう。これは酸化コバルトにリチウムが挿入される際に添加元素がコバルトと置換されることが困難なためである。特に添加元素として1A族、2A族のようなリチウムと類似の元素を選択した場合、添加元素はリチウムのサイトに置換されやすい。この結果、添加元素を置換してもリチウムのサイトに置換したことによる効果しか得られず、期待した効果を得ることが困

難である。

【0013】これに対して、本発明の製造方法では、添加元素Mを共沈させた酸化コバルトとリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成するので、コバルトの一部を添加元素Mで確実に置換することが可能となる。

【0014】添加元素Mを共沈させた酸化コバルトはコバルト原材料と添加元素Mを含んだ原材料を水溶液中に溶解させる。この時これらの原材料は硫酸塩が好ましい。この混合溶液中に溶液のpHを制御しながらアルカリ水溶液を連続的に滴下し、コバルトと添加元素Mの共沈物である水酸化物を合成する。そして、この水酸化物を乾燥酸化することにより添加元素Mがコバルトの一部に置換している添加元素共沈酸化コバルトを得る。この添加元素共沈酸化コバルトとリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成すると、リチウム化合物と添加元素Mに一部置換された酸化コバルトの反応が進行する。そのため、添加元素共沈酸化コバルト中の添加元素の一部が移動しリチウムのサイトに置換されるが、大部分はコバルトのサイトに置換された状態となる。

【0015】さらに、本発明の製造方法では、リチウム化合物、添加元素Mを共沈させた添加元素共沈酸化コバルトおよび添加元素Mを含む化合物を混合し、加熱することにより合成するので、コバルト、リチウムのそれぞれ一部を置換する添加元素Mの割合を制御することが可能となる。添加元素共沈酸化コバルト、添加元素Mを含む化合物およびリチウム化合物を混合し、加熱することにより合成すると、リチウム化合物と添加元素を含む化合物の反応、リチウム化合物と添加元素に一部置換された酸化コバルトの反応が平行して進行する。すなわち、コバルト、リチウム両方のサイトに添加元素を置換することが可能となる。リチウム化合物、添加元素共沈酸化コバルト、添加元素を含んだ化合物の割合を制御することにより、コバルト、リチウムそれぞれのサイトに置換される添加元素の割合を決定することができるのである。

【0016】以上のことから充放電サイクルを行った後の電池の厚み増加を抑制し、この特異的な相乗効果からサイクル寿命が格段に向上させることができ、活物質比容量の高い非水電解質二次電池用正極活物質を供給することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルト（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0018】また、本発明は、リチウム複合コバルト酸化物であって、リチウム化合物と添加元素Mを共沈する

ことにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znの中から選ばれる少なくとも1種）を混合し加熱することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0019】添加元素共沈酸化コバルトとしては一酸化コバルト（CoO）、三酸化二コバルト（Co₂O₃）、四酸化三コバルト（Co₃O₄）等がよい。中でも、添加元素共沈酸化コバルト酸化物としては、四酸化三コバルトが好ましい。その理由は四酸化三コバルトが

【0020】また、リチウム化合物としては炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。中でも炭酸リチウムおよび水酸化リチウムが環境面、コスト面で有利なため好ましい。

【0021】添加物Mを含む化合物としては、以下のものが用いられる。マグネシウム塩としては、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、硫化マグネシウム等が用いられる。また、アルミニウム源としては、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等が用いられる。また、銅源としては、炭酸銅、酸化銅、硫酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、塩化銅、硫化銅等が用いられる。また、亜鉛源としては、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫化亜鉛等を用いられる。

【0022】また、リチウム、コバルト、添加元素Mの原子モル比の合計に占める添加元素Mの原子モル比の割合が1～8%であることが好ましい。1%以下では添加元素で置換した効果があまり得られず、8%以上では活物質比容量が低下するためである。

【0023】また、上記添加元素Mを含む化合物に含まれる添加元素Mの原子モル比が添加元素共沈酸化コバルトに含まれる添加元素Mの原子モル比を超えないことが好ましい。超えると十分なサイクル容量維持率を得ることができないためである。

【0024】また、リチウム化合物の平均粒子径が2～15であるのが好ましい。2μm以下では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の密度が低下してしまい電池容量が低下するためであり、15μm以上では粒子が大きすぎ添加元素共沈酸化コバルトとの反応性が低下、また反応も不均一になってしまうためである。

【0025】また、添加元素共沈酸化コバルト酸化合物の粒子径が3～15μmであるのが好ましい。3μm以下では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の密度が低下してしまい電池容量が低下するためであり、15μm

以上では合成後のリチウム複合コバルト酸化物の粒子径が大きくなりすぎ高負荷特性が低下するためである。

【0026】また、添加元素を含んだ化合物の粒子径が1～15μmであるのが好ましい。1μm以下でも15μm以上でも添加元素共沈酸化コバルト、リチウム化合物と混合する際に均一な混合ができず不均一な材料ができてしまうためである。

【0027】また、加熱温度は750～1000℃とする。750℃以下では結晶性が低くなり十分な放電容量が得られないためであり、1000℃以上では比表面積が低下しすぎ高負荷特性が悪くなるためである。加熱は上記温度を一段で行っても良いが、一段目を650～750℃の比較的低温で行った後、二段目を750～1000℃の高温で行う2段階焼成法が結晶性が高く、未反応物質を少なくする点においてより好ましい。さらに、一段目をロータリーキルンを用いて行うのが好ましい。ロータリーキルンは混合した材料を混合、流動させながら加熱することが可能であり、これにより原材料同士の接触回数を増加させることができ、反応性を上げることができるため未反応物質を減少させ結晶性の高い非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

【0028】また、非水電解質二次電池用正極活物質の粒子径が3～15μmであるのが好ましい。3μm以下では密度の低下により電池容量が低下するためであり、15μm以上では高負荷特性が低下するためである。

【0029】また、非水電解質二次電池用正極活物質の比表面積が0.3～1.2m²/gであるのが好ましい。0.3m²/g以下では高負荷特性が低下するためであり、1.2m²/g以上では電解液との接触面積の増加により正極中からのガス発生量が多くなるためである。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0031】図1に本実施例で用いた角型非水電解質二次電池（幅34mm、高さ50mm）を示す。図1より、セパレータを介して、帯状正極板と負極板を複数回渦巻状に巻回して、極板群1が構成される。正極板と負極板にはそれぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接している。極板群の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース4内に収容し、正極リード2の他端をアルミニウム製封口板5にスポット溶接し、また負極リード3の他端は封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接する。電池ケース4の周囲において封口板5とレーザ溶接し、所定量の非水電解液を注入口7から含浸させる。最後に注入口7をアルミニウム製の栓を用いてレーザー溶接し、電池が完成する。ここでは角型電池を用いて説明を行ったが、電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平

型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0032】（実施例1）正極活物質は以下のように合成し、正極板を作製した。

【0033】マグネシウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸マグネシウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるマグネシウム共沈酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。マグネシウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸マグネシウムの混合比により制御しマグネシウム共沈酸化コバルト*10

*トを得た。

【0034】このようにして得たマグネシウム共沈酸化コバルト1～5と炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表1に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を容器に入れ、空気雰囲気、電気炉内で900℃まで2時間で昇温し、900℃で10時間保持することにより正極活物質1～5を合成した。

【0035】

【表1】

	マグネシウム共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質1	0.98	0.02	1.00
本発明の正極活物質2	0.95	0.05	1.00
本発明の正極活物質3	0.90	0.10	1.00
本発明の正極活物質4	0.84	0.16	1.00
本発明の正極活物質5	0.80	0.20	1.00

【0036】正極活物質1～5を100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、正極活物質に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、攪拌混合しペースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ20μmのアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板1～5を得た。

【0037】また、負極板は以下のように作製した。まず、平均粒子径が約20μmになるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム3重量部を混合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ15μmの銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

【0038】そして、上述のように作製した帯状の正極※

	酸化コバルト コバルト 原子モル比	水酸化マグネシウム マグネシウム 原子モル比	炭酸リチウム リチウム 原子モル比
	原子モル比	原子モル比	原子モル比
比較例の正極活物質1	1.00	0.00	1.00
比較例の正極活物質2	0.98	0.02	1.00
比較例の正極活物質3	0.95	0.05	1.00
比較例の正極活物質4	0.90	0.10	1.00
比較例の正極活物質5	0.84	0.16	1.00
比較例の正極活物質6	0.80	0.20	1.00

【0042】本発明の電池1～5および比較例の電池1～6を環境温度20℃で充放電サイクルを行った。なお、充放電条件は充電時の最大電流値600mA、充電終止電位を4.2Vとした2時間の定電圧充電、また放電電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電で行った。1サイクル目の電池容量を正極活物質量で

※板、負極板および厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液としてはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1：3の混合溶媒に1.0mol/lのLiPF₆を溶解したものをを用い、これを注液した後密封栓した。

【0039】このようにして作製した電池を本発明の電池1～5とした。

【0040】（比較例1）炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化マグネシウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表2に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を容器に入れ、空気雰囲気、電気炉内で900℃まで2時間で昇温し、900℃で10時間保持することにより合成して正極活物質を得た。これら正極活物質を用いて、実施例1と同様にし比較例の電池1～6を作製した。

【0041】

【表2】

割ることにより算出できる活物質比容量と、300サイクル経過後の1サイクル目の電池容量に対する容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚みの変化を表3に示す。

【0043】

【表3】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 1	141	78	0.24
本発明の電池 2	140	79	0.21
本発明の電池 3	140	80	0.19
本発明の電池 4	135	82	0.17
本発明の電池 5	113	84	0.15
比較例の電池 1	142	74	0.32
比較例の電池 2	138	75	0.28
比較例の電池 3	135	76	0.27
比較例の電池 4	127	77	0.26
比較例の電池 5	116	78	0.24
比較例の電池 6	105	79	0.21

【0044】表3より、マグネシウムを添加していない比較例の電池1に対してマグネシウムを添加した本発明の電池1～5および比較例の電池2～6はいずれも容量維持率、電池厚み変化ともに向上していることがわかる。このことからマグネシウムを添加することにより正極活物質の構造安定化が進んでいると考えられる。

【0045】また、本発明の電池1～5と比較例の電池2～6を比較すると、マグネシウムの添加量は同じでも電池A～Eの方が活物質比容量、容量維持率は大きく、電池厚み変化は小さい。すなわち、マグネシウム添加の方法として、マグネシウムを含む化合物を活物質合成時の原材料として用いるより、マグネシウム共沈酸化コバルトを原材料として用いた方がマグネシウム添加の効果が高いことがわかった。酸化コバルトに共沈したマグネシウムは主としてコバルトと置換し、マグネシウム化合物中のマグネシウムは主としてリチウムと置換していると考えられることから、コバルトの一部をマグネシウムで置換することにより、容量維持率はより向上し、活物質比容量の低下も小さくなると考えられる。

*【0046】また、本発明の電池1～5を比較すると、容量維持率、電池厚み変化はマグネシウム添加量が大きくなるほど向上しているが、活物質比容量は低下していることがわかる。活物質比容量、容量維持率、電池厚み変化のバランスが良いのは本発明の電池1～4、すなわちリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比の合計に占めるマグネシウムの原子モル比が1～8%であることがわかった。

【0047】(実施例2) マグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表4に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池6～10を作製し、評価を行った。本発明の電池6～10の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚みの変化を表5に示す。

【0048】

【表4】

	マグネシウム共沈酸化コバルト		水酸化マグネシウム	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質 6	0.95	0.05	0.02	1.00
本発明の正極活物質 7	0.95	0.05	0.05	1.00
本発明の正極活物質 8	0.95	0.05	0.07	1.00
本発明の正極活物質 9	0.95	0.05	0	1.00
本発明の正極活物質 10	0.95	0.07	0	1.00

【0049】

※ ※ 【表5】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 6	139	89	0.051
本発明の電池 7	138	90	0.021
本発明の電池 8	131	90	0.018
本発明の電池 9	140	79	0.21
本発明の電池 10	140	79	0.20

【0050】表5より、本発明の電池9、10と本発明の電池6～8を比較すると、本発明の電池6～8の方が容量維持率、電池厚み変化ともに大きく改善されていることがわかる。すなわち、マグネシウム源として、マグネシウム共沈酸化コバルトのみを原材料で用いるよりも、マグネシウムを含む化合物とマグネシウム共沈酸化コバルトを同時に使用した方がマグネシウム添加の効果が高いと言える。酸化コバルトに共沈したマグネシウム

は主としてコバルトと置換し、マグネシウム化合物中のマグネシウムは主としてリチウムと置換していると考えられることから、コバルトの一部およびリチウムの一部をマグネシウムで置換することにより、活物質比容量の低下は小さく、容量維持率はより向上し、電池厚み変化においては格段に小さくなったと考えられる。

【0051】また、本発明の電池6～8を比較すると、本発明の電池8の活物質比容量が小さくなっていること

がわかる。このことから、マグネシウムモル比でマグネシウムを含む化合物がマグネシウム共沈酸化コバルトを超えると活物質比容量が低下すると考えられる。

【0052】（実施例3）コバルトとマグネシウムの原子モル比が0.90:0.10としたマグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表6の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質11とし、実施例1と*

	マグネシウム共沈酸化コバルト		マグネシウムを含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト原子モル比	マグネシウム原子モル比	マグネシウム原子モル比	リチウム原子モル比
正極活物質11~20	0.90	0.10	0.02	0.98

【0054】

※ ※ 【表7】

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率(%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池11	139	90	0.015
本発明の電池12	140	91	0.012
本発明の電池13	139	90	0.016

【0055】表7より、マグネシウムを含む化合物として、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウムのいずれを使用しても、水酸化マグネシウムを使用したものと同様の効果が得られることがわかった。

【0056】（実施例4）コバルトとマグネシウムの原子モル比が0.90:0.10としたマグネシウム共沈酸化コバルトと水酸化マグネシウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、マグネシウムの原子モル比が表6の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を表8★

* 同様の方法で本発明の電池11を作製し、評価を行った。また、マグネシウム源として硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウムを使用した他は同様に作製し、本発明の電池12および13とし、同様の評価を行った。本発明の電池11~13の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表7に示す。

【0053】

【表6】

★に示した合成温度で、その他は実施例1と同様にして合成を行い、正極活物質14~20を得た。得られた正極活物質14~20を用いて、実施例1と同様の方法で本発明の電池14~20を作製し、評価を行った。電池14~20の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表8に示す。

【0057】

【表8】

	正極活物質の合成温度(°C)	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率(%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池14	700	134	69	0.125
本発明の電池15	750	138	78	0.038
本発明の電池16	800	139	85	0.027
本発明の電池17	900	139	90	0.015
本発明の電池18	950	139	89	0.014
本発明の電池19	1000	137	80	0.014
本発明の電池20	1100	113	65	0.015

【0058】表8より、合成温度は750~1000°Cの時、活物質比容量、容量維持率、電池厚み変化のバランスが良いことがわかる。なかでも、800~950°Cの時がさらにバランスが良い。これは750°Cより低温では、結晶性が悪いため、活物質比容量、容量維持率が悪く、比表面積が大きいため、電池厚み変化が大きくなると考えられる。1000°Cより高温では比表面積が低くなりすぎ、活物質比容量、容量維持率が低下すると考えられる。

【0059】（実施例5）アルミニウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるアルミニ

ウム共沈水酸化コバルトを空気雰囲気乾燥、酸化させたものを用いた。アルミニウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合比により制御しアルミニウム共沈酸化コバルトを得た。

【0060】このようにして得たアルミニウム共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池21を作製した。

【0061】

【表9】

13

	添加元素共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 1 ~ 2 3	0. 8 8	0. 1 2	1. 0 0

14

【0062】（実施例6）銅共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸銅の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる銅共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。銅共沈量は硫酸コバルトと硫酸銅の混合比により制御し銅共沈酸化コバルトを得た。

【0063】このようにして得た銅共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池22を作製した。

【0064】（実施例7）亜鉛共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる亜鉛共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。亜鉛共沈量は硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合比により制御し亜鉛共沈酸化コバルトを得た。

【0065】このようにして得た亜鉛共沈酸化コバルトと炭酸リチウムをリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル*

	添加共沈酸化コバルト		添加元素を含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 4 ~ 2 6	0. 9 0	0. 1 0	0. 0 2	0. 9 8

【0069】（実施例9）銅共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸銅の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる銅共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。銅共沈量は硫酸コバルトと硫酸銅の混合比により制御し銅共沈酸化コバルトを得た。

【0070】このようにして得た銅共沈酸化コバルトと炭酸銅、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池25を作製した。

【0071】（実施例10）亜鉛共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られる亜鉛共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。亜鉛共*

	酸化コバルト コバルト 原子モル比	添加元素を含む化合物 添加元素 原子モル比	炭酸リチウム リチウム 原子モル比
	0. 9 0	0. 1 2	0. 9 8
正極活物質 7 ~ 8			

【0075】（比較例3）炭酸リチウム、酸化コバルト、炭酸銅をリチウム、コバルト、銅の原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物

* 比が表9に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池23を作製した。

【0066】（実施例8）アルミニウム共沈酸化コバルトは硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下することにより得られるアルミニウム共沈水酸化コバルトを空気雰囲気中で乾燥、酸化させたものを用いた。アルミニウム共沈量は硫酸コバルトと硫酸アルミニウムの混合比により制御しアルミニウム共沈酸化コバルトを得た。

【0067】このようにして得たアルミニウム共沈酸化コバルト13と水酸化アルミニウム、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池24を作製した。

【0068】

【表10】

※ 沈量は硫酸コバルトと硫酸亜鉛の混合比により制御し亜鉛共沈酸化コバルトを得た。

【0072】このようにして得た亜鉛共沈酸化コバルトと炭酸亜鉛、炭酸リチウムをリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル比が表10に示す割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で本発明の電池26を作製した。

【0073】（比較例2）炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化アルミニウムをリチウム、コバルト、アルミニウムの原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池7を作製した。

【0074】

【表11】

を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池8を作製した。

【0076】（比較例4）炭酸リチウム、酸化コバル

ト、酸化亜鉛をリチウム、コバルト、亜鉛の原子モル比が表11の割合になるようにそれぞれ混合した。この混合物を実施例1と同様に合成して正極活物質とし、実施例1と同様の方法で比較例の電池9を作製した。

【0077】上記得られた実施例の電池21～26および比較例の電池7～9を実施例1と同様の方法で評価を*

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池21	132	86	0.17
本発明の電池22	130	84	0.15
本発明の電池23	129	82	0.19
本発明の電池24	131	92	0.075
本発明の電池25	129	87	0.087
本発明の電池26	128	85	0.084
比較例の電池7	125	84	0.21
比較例の電池8	123	82	0.19
比較例の電池9	121	80	0.24

【0079】表12より、本発明の電池21、24および比較例の電池27を比較すると、活物質比容量はアルミニウム共沈酸化コバルトを使用した本発明の電池21および24が高く、容量維持率と電池厚み変化はアルミニウム共沈酸化コバルトとアルミニウムを含む化合物の両方を使用した本発明の電池24が優れていることがわかる。これは前述したマグネシウムの系と同様の傾向を示している。本発明の電池22、25および比較例の電池8、また本発明の電池23、26および比較例の電池9の結果から、同様のことが銅、亜鉛の系においても言える。

【0080】さらに、本実施例において、アルミニウム、銅、亜鉛についても、マグネシウムの系と同様の他の実験を行なったところ同様の傾向を示した。

【0081】なお、負極としては、リチウム金属、リチウムの吸蔵・放出が可能な種々の炭素質材、リチウム合金、インターカレーションが可能な無機物系材料を用いた電池においても同様の効果が得られる。さらに、電解質として本実施例で用いたエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解したもの以外にも、公知の材料を組合せた溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、ポリマ電解質を用い

* 行った。本発明の電池21～27および比較例の電池7～9の活物質比容量と、300サイクル後容量維持率と充放電サイクル前後での電池厚み変化を表12に示す。

【0078】

【表12】

た電池においても同様の効果が得られる。

【0082】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リチウム化合物と添加元素Mを共沈することにより得られた添加元素共沈酸化コバルトと添加元素Mを含む化合物（ただし、添加元素MはMg、Al、Cu、Znのうちから少なくとも1つ）を混合し加熱することにより、コバルトの一部およびリチウムの一部を添加元素で置換し、さらに置換量を制御することができ、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制する非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

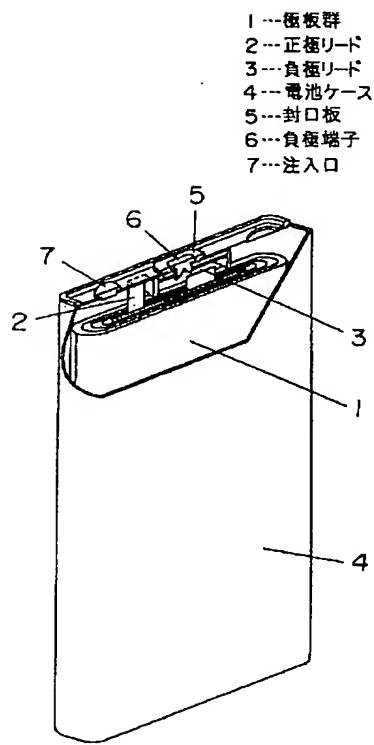
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における角型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 注入口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 奥山 高弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 永山 雅敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ04 BJ14
CJ02 CJ08 CJ11 HJ02 HJ05
HJ07 HJ14
5H050 AA07 AA15 BA17 CA08 CB08
DA02 FA17 GA02 GA10 GA12
HA02 HA05 HA07 HA14

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198051

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-397667

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

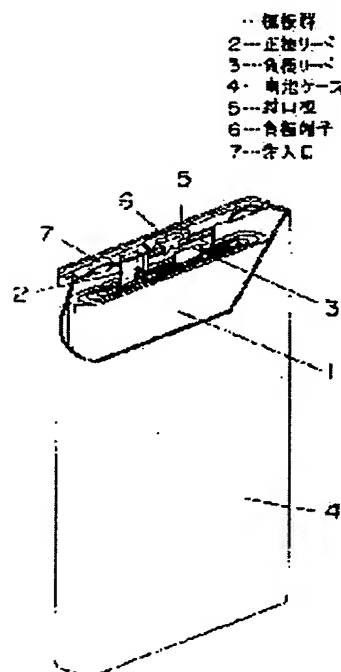
(72)Inventor : ARIMOTO SHINJI
HASHIMOTO AKIRA
OKUYAMA TAKAHIRO
NAGAYAMA MASATOSHI

(54) MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery having high specific volume of the active substance, excellent charge/discharge cycle characteristics and restraining increase of battery thickness.

SOLUTION: It becomes possible to control the ratio of additional elements substituting part of cobalt and lithium, by mixing and heating added element co-precipitated cobalt oxide obtained through co-precipitation of a lithium compound and an added element M and a compound containing the added element M (provided that the added element M is at least one from among Mg, Al, Cu, and Zn), and to obtain the positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte secondary battery having high specific volume of the active substance, excellent charge/discharge cycle characteristics and restraining increase of battery thickness.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Alloying element coprecipitation cobalt oxide which is a lithium compound cobalt oxide and was obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M. A manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries obtaining by mixing and heating (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn).

[Claim 2] A compound containing alloying element coprecipitation cobalt oxide which is a lithium compound cobalt oxide and was obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M, and the alloying element M. A manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries obtaining by mixing and heating (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn).

[Claim 3] A manufacturing method of claim 1 whose percentage of an atomic mole ratio of the alloying element M occupied to the sum total of an atomic mole ratio of said lithium, cobalt, and the alloying element M is 1 to 8%, or positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries given in either of 2.

[Claim 4] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to claim 2 which does not exceed an atomic mole ratio of the alloying element M in which an atomic mole ratio of the alloying element M added with a compound containing said alloying element M is contained in alloying element coprecipitation cobalt oxide.

[Claim 5] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 4 in which said cooking temperature is 750–1000 **.

[Claim 6] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to claim 5 which uses a rotary kiln and carries out preheating of the mixture at 650–750 ** before said heating.

[Claim 7] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 6 whose mean particle diameter of said lithium compound is 2–15 micrometers.

[Claim 8] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 7 whose mean particle diameter of said alloying element coprecipitation cobalt oxide is 3–15 micrometers.

[Claim 9] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 8 whose mean particle diameter of a compound containing said alloying element is 1–15 micrometers.

[Claim 10] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 9 in which said alloying element coprecipitation cobalt oxide is a tricobalt tetroxide.

[Claim 11] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 10 whose mean particle diameter of

said positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries is 3–20 micrometers.

[Claim 12] A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to any one of claims 1 to 11 whose specific surface area of said positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries is $0.3\text{--}1.2\text{m}^2/\text{g}$.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the positive active material in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, portable-izing of consumer electronics and cordless making are progressing quickly, and the request to the rechargeable battery which bears these power supplies for a drive and which is small and lightweight and has high energy density is also increasing. From such a viewpoint, the expectation is great as a cell by which a nonaqueous electrolyte secondary battery, especially a lithium secondary battery especially have high tension and high energy density, and development is hurried.

[0003]In recent years, a lithium content multiple oxide is used as positive active material, and the fuel cell subsystem which used the carbonaceous material for the negative electrode attracts attention as a lithium secondary battery which can obtain high energy density. The trial which the cell using LiCoO_2 as this lithium content multiple oxide is put in practical use, and puts in practical use LiNiO_2 which aimed at high capacity further is also performed briskly. However, LiNiO_2 has the problem that thermal stability is low, and is difficult to put in practical use.

[0004]By performing charge and discharge, such positive active material repeats expansion contraction. Under the present circumstances, in positive active material, the lattice strain, structure destruction, a crack of particles, etc. occurred, and the fall of service capacity had arisen in connection with the charging and discharging cycle. Then, in order to solve this technical problem, by replacing some of cobalt and nickel by other elements, stabilization of the crystalline lattice was attained and the report which improves a cycle characteristic has been made.

[0005]For example, there is a report aiming at improving a charge-discharge cycle characteristic and safety by replacing some cobalt by an alloying element so that JP,5-242891,A, JP,6-168722,A, and JP,11-7958,A may see. In these inventions, it was checked by being able to improve a cycle characteristic by substitution with an alloying element in some cobalt, but on the other hand repeating a charging and discharging cycle that the thickness of a cell becomes large at ****. The consideration which controls the increase in the cell thickness by a charging and discharging cycle in a square shape or a laminated type nonaqueous electrolyte secondary battery especially since the intensity of a cell case is weak was required. In JP,7-226201,A, the effect by replacing an alloying element by lithium is reported. In this method, the increase in the cell thickness after cycle progress poses a problem similarly. Although the cause of the increase in the cell thickness by performing this charging and discharging cycle is not clear at present, The interaction between an alloying element, the metal oxide layer which comprises cobalt, and the layer which comprises lithium is weak, and it is thought by repeating a charging and discharging cycle that expansion of the crystalline lattice of

positive active material increases by the distorted increase between these layers and the increase in interlaminar distance.

[0006] Since the battery characteristics obtained by the site which replaces an alloying element as mentioned above differ, the art exactly replaced by a site to replace is searched for.

[0007] Now, as the addition method of an alloying element, the compound containing a lithium compound, cobalt oxide, and an alloying element is mixed, and the method of heating is common.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was difficult to replace by the site which wants to replace an alloying element in a described method. Therefore, the problem that the prospective battery characteristic could not be obtained even if it is controlling the total addition exactly had arisen. The amount of active material specific volume of this invention is high by solving such a technical problem and improving the addition method of an alloying element, and it has the outstanding charge-discharge cycle characteristic, and aims at providing the manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries which controls cell increased thickness.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem a manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries of this invention, It is obtained by mixing and heating alloying element coprecipitation cobalt oxide (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn) obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M. 1 to 8% of a rate of an atomic mole ratio of the alloying element M occupied to the sum total of an atomic mole ratio of lithium, cobalt, and the alloying element M is desirable. 750-1000 °C of cooking temperature is preferred.

[0010] A manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries of this invention, It is obtained by mixing and heating a compound (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn) containing alloying element coprecipitation cobalt oxide obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M, and the alloying element M. 1 to 8% of a rate of an atomic mole ratio of the alloying element M occupied to the sum total of an atomic mole ratio of lithium, cobalt, and the alloying element M is desirable. It is preferred that an atomic mole ratio of the alloying element M added with a compound containing the alloying element M does not exceed an atomic mole ratio of the alloying element M contained in alloying element coprecipitation cobalt oxide. 750-1000 °C of cooking temperature is preferred.

[0011] A method of carrying out stoichiometric mixing of the specified quantity of a compound which contained a lithium compound, cobalt oxide, and an alloying element which are starting materials as a synthesizing method of a lithium compound cobalt oxide having contained an alloying element, and calcinating at an elevated temperature is a synthetic method well learned from the former.

[0012] If this method is used, some alloying elements will be replaced by a site of cobalt, but most will be replaced by a site of lithium. It is because this is difficult to replace an alloying element by cobalt when lithium is inserted in cobalt oxide. When an element similar to lithium like 1A fellows and 2A fellows especially as an alloying element is chosen, an alloying element is easy to be replaced by a site of lithium. As a result, it is difficult to acquire only an effect by having replaced by a site of lithium, even if it replaces an alloying element, but to acquire an expected effect.

[0013] On the other hand, in a manufacturing method of this invention, since it compounds by mixing and heating cobalt oxide and a lithium compound which made the alloying element M coprecipitate, it becomes possible to replace some cobalt certainly with the alloying element M.

[0014] Cobalt oxide which made the alloying element M coprecipitate dissolves into solution cobalt raw material and raw material having contained the alloying element M. At this time, raw

material of these has preferred sulfate. An alkaline aqueous solution is dropped continuously, controlling the pH of a solution in this mixed solution, and hydroxide which is a coprecipitate of cobalt and the alloying element M is compounded. And the alloying element M obtains alloying element coprecipitation cobalt oxide replaced by some cobalt by carrying out dry oxidation of this hydroxide. If it compounds by mixing and heating this alloying element coprecipitation cobalt oxide and lithium compound, a reaction of cobalt oxide replaced by lithium compound and the alloying element M in part will advance. Therefore, although some alloying elements in alloying element coprecipitation cobalt oxide move and it is replaced by a site of lithium, most will be in the state where it was replaced by a site of cobalt.

[0015]In a manufacturing method of this invention, since it compounds by mixing and heating a compound containing alloying element coprecipitation cobalt oxide and the alloying element M which made a lithium compound and the alloying element M coprecipitate, it becomes possible to control a rate of the alloying element M of cobalt and lithium of replacing a part, respectively. If it compounds by mixing and heating a compound and a lithium compound containing alloying element coprecipitation cobalt oxide and the alloying element M, a reaction of a lithium compound and a compound containing an alloying element and a reaction of cobalt oxide replaced by lithium compound and an alloying element in part are parallel, and will advance. That is, it becomes possible to replace an alloying element by a site of both cobalt and lithium. A rate of an alloying element replaced by a site of cobalt and each lithium can be determined by controlling a rate of a compound having contained a lithium compound, alloying element coprecipitation cobalt oxide, and an alloying element.

[0016]increased thickness of a cell after performing a charging and discharging cycle from the above thing can be controlled, from this specific synergistic effect, a cycle life can be markedly alike, and can be raised, and positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries with the high amount of active material specific volume can be supplied.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The alloying element coprecipitation cobalt oxide which this invention is a lithium compound cobalt oxide, and was obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M. It is a manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries obtaining by mixing and heating (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn).

[0018]The compound containing the alloying element coprecipitation cobalt oxide which this invention is a lithium compound cobalt oxide, and was obtained by coprecipitating a lithium compound and the alloying element M, and the alloying element M. It is a manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries obtaining by mixing and heating (however, at least one sort as which the alloying element M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn).

[0019]As alloying element coprecipitation cobalt oxide, 1 oxidation 1 cobalt (CoO), 3 oxidation 2 cobalt (Co_2O_3), a tricobalt tetroxide (Co_3O_4), etc. are good. Especially, as an alloying element coprecipitation cobalt oxide, a tricobalt tetroxide is preferred. The reason has a stable tricobalt tetroxide in the air, and is because it is the most advantageous also in cost.

[0020]As a lithium compound, lithium carbonate, lithium hydroxide, a lithium nitrate, lithium sulfate, lithium oxide, etc. can be used. Since lithium carbonate and lithium hydroxide are advantageous at an environmental aspect and a cost aspect, it is especially desirable.

[0021]The following are used as a compound containing the additive M. As magnesium salt, magnesium hydroxide, magnesium oxide, basic magnesium carbonate, a magnesium chloride, magnesium fluoride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, magnesium acetate, magnesium oxalate, a magnesium sulfide, etc. are used. As an aluminum source, aluminium hydroxide, an aluminium nitrate, an aluminum oxide, aluminum fluoride, aluminum sulfate, etc. are used. As a copper source, copper carbonate, copper oxide, copper sulfate, copper acetate, copper oxalate, a copper chloride, copper sulfide, etc. are used. As a source of zinc, a zinc oxide, zinc acetate,

zinc chloride, zinc fluoride, sulfate of zinc, zinc nitrate, zinc sulfide, etc. are used.

[0022]It is preferred that the percentage of the atomic mole ratio of the alloying element M occupied to the sum total of the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and the alloying element M is 1 to 8%. It is to seldom acquire the effect replaced with the alloying element at 1% or less, but for the amount of active material specific volume to fall at not less than 8%.

[0023]It is preferred that the atomic mole ratio of the alloying element M contained in the compound containing the above-mentioned alloying element M does not exceed the atomic mole ratio of the alloying element M contained in alloying element coprecipitation cobalt oxide. It is because sufficient cycle capacity maintenance rate cannot be acquired if it exceeds.

[0024]It is preferred that the mean particle diameter of a lithium compound is 2–15. It is for the density of the lithium compound cobalt oxide after composition to fall, and for cell capacity to fall in 2 micrometers or less, and in not less than 15 micrometers, particles are too large and it is because reactivity with alloying element coprecipitation cobalt oxide becomes uneven [a fall and a reaction].

[0025]It is preferred that the particle diameter of an alloying element coprecipitation cobalt oxide acid compound is 3–15 micrometers. It is for the density of the lithium compound cobalt oxide after composition to fall, and for cell capacity to fall in 3 micrometers or less, and is for the particle diameter of the lithium compound cobalt oxide after composition to become large too much, and for the heavy load characteristic to fall in not less than 15 micrometers.

[0026]It is preferred that the particle diameter of the compound having contained the alloying element is 1–15 micrometers. It is because uniform mixing cannot be performed but uneven material is made, when 1 micrometer or less or not less than at least 15 micrometers are mixed with alloying element coprecipitation cobalt oxide and a lithium compound.

[0027]Cooking temperature shall be 750–1000 **. It is because crystallinity becomes low and sufficient service capacity is not obtained below 750 **, and is because specific surface area falls too much and the heavy load characteristic worsens above 1000 **. Although heating may perform the above-mentioned temperature in one step, the two-step calcinating method for performing the first step, and performing the second step at a 750–1000 ** elevated temperature, after [650–750 **] carrying out at low temperature comparatively has high crystallinity, and is more preferred in the point which lessens an unreacted substance. It is preferred to perform the first step using a rotary kiln. It is possible to heat a rotary kiln mixing a mixed material and making it flow, the contact frequency of raw materials can be made to increase by this, since reactivity can be raised, an unreacted substance can be decreased and the high crystalline positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries can be obtained.

[0028]It is preferred that the particle diameter of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries is 3–15 micrometers. It is for cell capacity to fall due to the fall of density in 3 micrometers or less, and is for the heavy load characteristic to fall in not less than 15 micrometers.

[0029]It is preferred that the specific surface area of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries is $0.3\text{--}1.2\text{m}^2/\text{g}$. It is for the heavy load characteristic to fall below by $0.3\text{ m}^2/\text{g}$, and is for the gas yield out of an anode to increase by the increase in a touch area with an electrolysis solution above $1.2\text{ m}^2/\text{g}$.

[0030]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described, referring to drawings.

[0031]The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery (34 mm in width and 50 mm in height) used by this example is shown in drawing 1. Via a separator, a strip positive electrode board and a negative electrode plate are wound in the shape of a multiple-times swirl, and the group of electrode 1 comprises drawing 1. The positive electrode lead 2 made from aluminum and the negative electrode lead 3 made from nickel are welded to the anode board and the negative electrode plate, respectively. The upper part of a group of electrode is equipped with the insulating ring made of polyethylene resin, it accommodates in the cell case 4

made from aluminum, and spot welding of the other end of the positive electrode lead 2 is carried out to the obturation board 5 made from aluminum, and spot welding of the other end of the negative electrode lead 3 is carried out to the lower part of the negative pole terminal 6 made from nickel in the central part of the obturation board 5. In the circumference of the cell case 4, laser welding is carried out to the obturation board 5, and it impregnates with the nonaqueous electrolyte of the specified quantity from the inlet 7. Finally, the plug made from aluminum is used, laser welding of the inlet 7 is carried out, and a cell is completed. Although here explained using the square-shaped cell, the shape of a cell can apply to all the large-sized thing etc. which are used for a coin type, a button type, a sheet type, a lamination type, cylindrical, flat, a square shape, an electromobile, etc.

[0032](Example 1) Positive active material was compounded as follows and produced the anode board.

[0033]Magnesium coprecipitation cobalt oxide used what dried the magnesium coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and magnesium sulfate by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of magnesium coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and magnesium sulfate, and obtained magnesium coprecipitation cobalt oxide.

[0034]Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and magnesium shows the obtained magnesium coprecipitation cobalt oxide 1-5 and lithium carbonate in Table 1. This mixture was put into the container, temperature up was carried out to 900 ** within an air atmosphere and an electric furnace in 2 hours, and the positive active material 1-5 was compounded by holding at 900 ** for 10 hours.

[0035]

[Table 1]

	マグネシウム共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質 1	0.98	0.02	1.00
本発明の正極活物質 2	0.95	0.05	1.00
本発明の正極活物質 3	0.90	0.10	1.00
本発明の正極活物質 4	0.84	0.16	1.00
本発明の正極活物質 5	0.80	0.20	1.00

[0036]The positive active material 1-5 was mixed as a conducting material to 100 weight sections, polytetrafluoroethylene 7 weight section was mixed as acetylene black 3 weight section and a binder, to positive active material, carboxymethyl-cellulose solution 100 weight section was added 1%, agitation mixing was carried out, and paste state positive electrode mixture was obtained. And 20-micrometer-thick aluminium foil was used as the charge collector, said paste state positive electrode mixture was applied to the both sides, and it rolled using the after-desiccation rolling roller, it judged to the prescribed dimension, and the anode boards 1-5 were obtained.

[0037]The negative electrode plate was produced as follows. First, after mixing styrene / butadiene rubber 3 weight section of a binder with the scaly graphite which ground and classified so that mean particle diameter may be set to about 20 micrometers, in addition to carboxymethyl-cellulose solution 100 weight section, agitation mixing was carried out 1% to black lead, and it was considered as paste state negative electrode mixture. 15-micrometer-thick copper foil was used as the charge collector, paste state negative electrode mixture was applied to the both sides, and it rolled using the after-desiccation rolling roller, it judged to the prescribed dimension, and was considered as the negative electrode plate.

[0038]Spirally the band-like anode board produced as mentioned above, a negative electrode plate, and the 25-micrometer-thick separator made of fine porosity polyethylene resin And winding, Using what dissolved LiPF_6 of 1.0 mol/l in the mixed solvent of the volume ratio 1:3 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate as nonaqueous electrolyte, the sealing plug was carried out, after pouring this in.

[0039] Thus, the produced cell was used as the cells 1-5 of this invention.

[0040] (Comparative example 1) It mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and magnesium shows lithium carbonate, cobalt oxide, and magnesium hydroxide in Table 2. This mixture was put into the container, temperature up was carried out to 900 °C within an air atmosphere and an electric furnace in 2 hours, it compounded by holding at 900 °C for 10 hours, and positive active material was obtained. The cells 1-6 of the comparative example were produced like Example 1 using these positive active material.

[0041]

[Table 2]

	酸化コバルト	水酸化マグネシウム	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
比較例の正極活物質 1	1.00	0.00	1.00
比較例の正極活物質 2	0.98	0.02	1.00
比較例の正極活物質 3	0.95	0.05	1.00
比較例の正極活物質 4	0.90	0.10	1.00
比較例の正極活物質 5	0.84	0.16	1.00
比較例の正極活物質 6	0.80	0.20	1.00

[0042] The charging and discharging cycle was performed for the cells 1-5 of this invention, and the cells 1-6 of the comparative example with the environmental temperature of 20 °C. Charge-and-discharge conditions were performed by the constant current discharge of the constant potential charge of 2 hours which set the maximum current value of 600 mA at the time of charge, and charge termination potential to 4.2V and the discharge current value of 600 mA, and the discharge termination potential 3.0V. Change of the cell thickness in capacity maintenance rate [over the amount of active material specific volume computable by breaking the cell capacity of 1 cycle eye by cathode active material volume and the cell capacity of 1 cycle eye after 300 cycle progress] and charging and discharging cycle order is shown in Table 3.

[0043]

[Table 3]

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 1	141	78	0.24
本発明の電池 2	140	79	0.21
本発明の電池 3	140	80	0.19
本発明の電池 4	135	82	0.17
本発明の電池 5	113	84	0.15
比較例の電池 1	142	74	0.32
比較例の電池 2	138	75	0.28
比較例の電池 3	135	76	0.27
比較例の電池 4	127	77	0.26
比較例の電池 5	116	78	0.24
比較例の電池 6	105	79	0.21

[0044] It turns out that a capacity maintenance rate and the cell thickness change of the [the cells 1-5 of this invention and the cells 2-6 of a comparative example] which added magnesium from Table 3 to the cell 1 of the comparative example which has not added magnesium are all improving. It is thought by adding magnesium from this that structural stability-ization of positive active material is progressing.

[0045] when the cells 1-5 of this invention are compared with the cells 2-6 of a comparative example, even when the addition of magnesium is the same, cell A-E of the amount of active material specific volume and a capacity maintenance rate is larger, and cell thickness change is small. That is, it turned out as the method of magnesium addition that it is [the effect of magnesium addition] higher to use [rather than] magnesium coprecipitation cobalt oxide as raw material, using the compound containing magnesium as raw material at the time of active material composition. By replacing the magnesium which coprecipitated in cobalt oxide mainly by cobalt, since [which has been replaced mainly by lithium] it thinks, magnesium in a

magnesium compound by replacing some cobalt with magnesium, A capacity maintenance rate improves more and it is thought that the fall of the amount of active material specific volume also becomes small.

[0046] If the cells 1-5 of this invention are compared, a capacity maintenance rate and cell thickness change will improve so that the amount of magnesium addition becomes large, but it turns out that the amount of active material specific volume is falling. It turned out that the atomic mole ratio of magnesium which occupies the amount of active material specific volume, a capacity maintenance rate, and the thing with the sufficient balance of cell thickness change to the sum total of the atomic mole ratio of the cells 1-4 of this invention, i.e., lithium, cobalt, and magnesium is 1 to 8%.

[0047] (Example 2) It mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and magnesium shows magnesium coprecipitation cobalt oxide, magnesium hydroxide, and lithium carbonate in Table 4. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the same method as Example 1 estimated by producing the cells 6-10 of this invention. Change of the amount of active material specific volume of the cells 6-10 of this invention and the cell thickness in 300 cycles after capacity maintenance rate and charging and discharging cycle order is shown in Table 5.

[0048]

[Table 4]

	マグネシウム共沈酸化コバルト		水酸化マグネシウム	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
本発明の正極活物質 6	0.95	0.05	0.02	1.00
本発明の正極活物質 7	0.95	0.05	0.05	1.00
本発明の正極活物質 8	0.95	0.05	0.07	1.00
本発明の正極活物質 9	0.95	0.05	0	1.00
本発明の正極活物質 10	0.95	0.07	0	1.00

[0049]

[Table 5]

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 6	139	89	0.051
本発明の電池 7	138	90	0.021
本発明の電池 8	131	90	0.018
本発明の電池 9	140	79	0.21
本発明の電池 10	140	79	0.20

[0050] Table 5 shows that the direction of the cells 6-8 of this invention is greatly improved for a capacity maintenance rate and cell thickness change, when the cells 9 and 10 of this invention are compared with the cells 6-8 of this invention. That is, as a magnesium source, it can say [be / the effect of magnesium addition / to use simultaneously the compound and magnesium coprecipitation cobalt oxide containing magnesium / it / higher] rather than using only magnesium coprecipitation cobalt oxide with raw material. The magnesium which coprecipitated in cobalt oxide is replaced mainly by cobalt, Since it is thought that magnesium in a magnesium compound is replaced mainly by lithium, by replacing some cobalt and some lithium with magnesium, it is thought that the fall of the amount of active material specific volume was small, and the capacity maintenance rate improved more, was markedly boiled in cell thickness change, and became small.

[0051] When the cells 6-8 of this invention are compared, it turns out that the amount of active material specific volume of the cell 8 of this invention is small. If the compound which contains magnesium by a magnesium mole ratio exceeds magnesium coprecipitation cobalt oxide from this, it will be thought that the amount of active material specific volume falls.

[0052] (Example 3) Magnesium coprecipitation cobalt oxide, magnesium hydroxide, and lithium carbonate which the atomic mole ratio of cobalt and magnesium set to 0.90:0.10 were mixed, respectively so that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and magnesium might become a

rate of Table 6. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as the positive active material 11, and the same method as Example 1 estimated by producing the cell 11 of this invention. A magnesium nitrate and magnesium carbonate were used as a magnesium source, and also it produced similarly, and was considered as the cells 12 and 13 of this invention, and same evaluation was performed. Cell thickness change around the amount of active material specific volume of the cells 11-13 of this invention, and a 300 cycles after capacity maintenance rate and a charging and discharging cycle is shown in Table 7.

[0053]

[Table 6]

	マグネシウム共沈酸化コバルト		マグネシウムを含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	マグネシウム 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 11~20	0.90	0.10	0.02	0.98

[0054]

[Table 7]

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 11	139	90	0.015
本発明の電池 12	140	91	0.012
本発明の電池 13	139	90	0.016

[0055]As a compound containing magnesium, Table 7 showed that the same effect as what uses magnesium hydroxide was acquired, even if it used any of magnesium carbonate and a magnesium nitrate.

[0056](Example 4) Magnesium coprecipitation cobalt oxide, magnesium hydroxide, and lithium carbonate which the atomic mole ratio of cobalt and magnesium set to 0.90:0.10 were mixed, respectively so that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and magnesium might become a rate of Table 6. With the synthesizing temperature which showed this mixture in Table 8, others compounded like Example 1 and obtained the positive active material 14-20. The same method as Example 1 estimated by producing the cells 14-20 of this invention using the obtained positive active material 14-20. Cell thickness change around the amount of active material specific volume of the cells 14-20, and a 300 cycles after capacity maintenance rate and a charging and discharging cycle is shown in Table 8.

[0057]

[Table 8]

	正極活物質の合成温度 (°C)	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率 (%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 14	700	134	89	0.125
本発明の電池 15	750	138	78	0.038
本発明の電池 16	800	139	85	0.027
本発明の電池 17	900	139	90	0.015
本発明の電池 18	950	139	89	0.014
本発明の電池 19	1000	137	80	0.014
本発明の電池 20	1100	113	65	0.015

[0058]From Table 8, synthesizing temperature is understood that the balance of the amount of active material specific volume, a capacity maintenance rate, and cell thickness change is good at the time of 750-1000 **. Especially, the time of balance of 800-950 ** is still better. From 750 **, at low temperature, since this has the amount of active material specific volume, and a bad capacity maintenance rate since crystallinity is bad, and specific surface area is large, it is considered that cell thickness change becomes large. At an elevated temperature, specific surface area is considered that become low too much and the amount of active material specific volume and a capacity maintenance rate fall from 1000 **.

[0059](Example 5) Aluminum coprecipitation cobalt oxide used what dried the aluminum

coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and aluminum sulfate by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of aluminum coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and aluminum sulfate, and obtained aluminum coprecipitation cobalt oxide.

[0060] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and aluminum shows the obtained aluminum coprecipitation cobalt oxide and lithium carbonate in Table 9. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 21 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0061]

[Table 9]

	添加元素共沈酸化コバルト		炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 1 ~ 2 3	0. 8 8	0. 1 2	1. 0 0

[0062] (Example 6) Copper coprecipitation cobalt oxide used what dried the copper coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and copper sulfate by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of copper coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and copper sulfate, and obtained copper coprecipitation cobalt oxide.

[0063] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and copper shows the obtained copper coprecipitation cobalt oxide and lithium carbonate in Table 9. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 22 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0064] (Example 7) Zinc coprecipitation cobalt oxide used what dried the zinc coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and sulfate of zinc by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of zinc coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and sulfate of zinc, and obtained zinc coprecipitation cobalt oxide.

[0065] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and zinc shows the obtained zinc coprecipitation cobalt oxide and lithium carbonate in Table 9. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 23 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0066] (Example 8) Aluminum coprecipitation cobalt oxide used what dried the aluminum coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and aluminum sulfate by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of aluminum coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and aluminum sulfate, and obtained aluminum coprecipitation cobalt oxide.

[0067] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and aluminum shows the aluminum coprecipitation cobalt oxide 13, aluminium hydroxide, and lithium carbonate which were obtained in Table 10. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 24 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0068]

[Table 10]

	添加共沈酸化コバルト		添加元素を含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 2 4 ~ 2 6	0. 9 0	0. 1 0	0. 0 2	0. 9 8

[0069] (Example 9) Copper coprecipitation cobalt oxide used what dried the copper

coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and copper sulfate by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of copper coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and copper sulfate, and obtained copper coprecipitation cobalt oxide.

[0070] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and copper shows copper coprecipitation cobalt oxide, copper carbonate, and lithium carbonate which were obtained in Table 10. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 25 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0071] (Example 10) Zinc coprecipitation cobalt oxide used what dried the zinc coprecipitation cobalt hydroxide obtained by dropping sodium hydroxide at the mixed water solution of cobalt sulfate and sulfate of zinc by an air atmosphere, and was oxidized. The amount of zinc coprecipitation was controlled by the mixture ratio of cobalt sulfate and sulfate of zinc, and obtained zinc coprecipitation cobalt oxide.

[0072] Thus, it mixed, respectively so that it might become the rate that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and zinc shows zinc coprecipitation cobalt oxide, zinc carbonate, and lithium carbonate which were obtained in Table 10. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 26 of this invention was produced by the same method as Example 1.

[0073] (Comparative example 2) Lithium carbonate, cobalt oxide, and aluminium hydroxide were mixed, respectively so that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and aluminum might become a rate of Table 11. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 7 of the comparative example was produced by the same method as Example 1.

[0074]

[Table 11]

	酸化コバルト	添加元素を含む化合物	炭酸リチウム
	コバルト 原子モル比	添加元素 原子モル比	リチウム 原子モル比
正極活物質 7～8	0.90	0.12	0.98

[0075] (Comparative example 3) Lithium carbonate, cobalt oxide, and copper carbonate were mixed, respectively so that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and copper might become a rate of Table 11. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 8 of the comparative example was produced by the same method as Example 1.

[0076] (Comparative example 4) Lithium carbonate, cobalt oxide, and a zinc oxide were mixed, respectively so that the atomic mole ratio of lithium, cobalt, and zinc might become a rate of Table 11. This mixture was compounded like Example 1, it was considered as positive active material, and the cell 9 of the comparative example was produced by the same method as Example 1.

[0077] Evaluation was performed for the cells 21-26 of an example and the cells 7-9 of a comparative example which were obtained as for the account of the upper by the same method as Example 1. Cell thickness change around the amount of active material specific volume of the cells 21-27 of this invention and the cells 7-9 of a comparative example, and a 300 cycles after capacity maintenance rate and a charging and discharging cycle is shown in Table 12.

[0078]

[Table 12]

	活物質比容量 (mAh/g)	300サイクル後 容量維持率(%)	電池厚み変化 (mm)
本発明の電池 2 1	1 3 2	8 6	0. 1 7
本発明の電池 2 2	1 3 0	8 4	0. 1 5
本発明の電池 2 3	1 2 9	8 2	0. 1 9
本発明の電池 2 4	1 3 1	9 2	0. 0 7 5
本発明の電池 2 5	1 2 9	8 7	0. 0 8 7
本発明の電池 2 6	1 2 8	8 5	0. 0 8 4
比較例の電池 7	1 2 5	8 4	0. 2 1
比較例の電池 8	1 2 3	8 2	0. 1 9
比較例の電池 9	1 2 1	8 0	0. 2 4

[0079]From Table 12, if the cells 21 and 24 of this invention and the cell 27 of a comparative example are compared, The amount of active material specific volume has the expensive cells 21 and 24 of this invention which uses aluminum coprecipitation cobalt oxide, and it turns out that a capacity maintenance rate and cell thickness change are excellent in the cell 24 of this invention which uses both compounds containing aluminum coprecipitation cobalt oxide and aluminum. This shows the same tendency as the system of the magnesium mentioned above. The same thing can say also in the system of copper and zinc from the result of the cells 22 and 25 of this invention, the cell 8 of a comparative example, the cells 23 and 26 of this invention, and the cell 9 of a comparative example.

[0080]In this example, the same tendency as a place to have conducted the same experiments of other as the system of magnesium also on aluminum, copper, and zinc was shown.

[0081]As a negative electrode, the same effect is acquired also in the cell using a lithium metal, various carbonaceous material in which the occlusion and discharge of lithium are possible, a lithium alloy, and the inorganic substance system material in which an intercalation is possible. Besides what dissolved lithium hexafluorophosphate in the mixed solvent of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate used by this example as an electrolyte, The same effect is acquired also in the cell using the electrolysis solution and polymer electrolyte which dissolved lithium salt in the solvent which combined a publicly known material.

[0082]

[Effect of the Invention]In this invention, a lithium compound and the alloying element M are coprecipitated as mentioned above.

Therefore, by mixing and heating the compound (from the inside of Mg, aluminum, Cu, and Zn to at least one [However, the alloying element M]) containing the obtained alloying element coprecipitation cobalt oxide and the alloying element M, An alloying element can replace some cobalt and some lithium, and the amount of substitution can be controlled further, and the amount of active material specific volume is high, it has the outstanding charge-discharge cycle characteristic, and the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries which controls cell increased thickness can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of the square-shaped cell in this invention

[Description of Notations]

- 1 Group of electrode
- 2 Positive electrode lead
- 3 Negative electrode lead
- 4 Cell case
- 5 Obturation board
- 6 Negative pole terminal
- 7 Inlet

[Translation done.]